Über die

Konstitution des Kondensationsproduktes aus Orcin und Acetessigester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhardt - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von

J. A. Mussett
aus London.

Tübingen 1902.

Verlag von Franz Pietzcker.

Von der Fakultät angenommen den 19. November 1902.

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. H. Freiherr v. Pechmann begonnen und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Carl Bülow zu Ende geführt.

Meinem verstorbenen Lehrer Herrn Professor Dr. H. Freiherr v. Pechmann werde ich stets zum grössten Danke verpflichtet sein für das ausserordentliche Wohlwollen und Interesse, das er mir bei meinen Arbeiten und Studien an der hiesigen Universität entgegenbrachte.

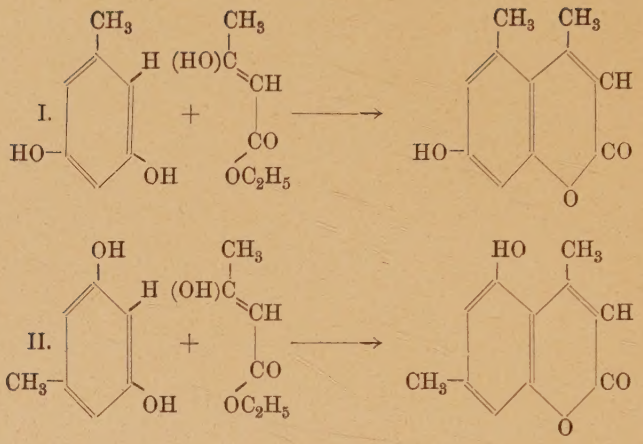
Herrn Professor Dr. Carl Bülow, der sich nach dem Tode des Herrn Professor v. Pechmann meiner in der liebenswürdigsten Weise annahm, sei es mir an dieser Stelle gestattet, ebenfalls meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

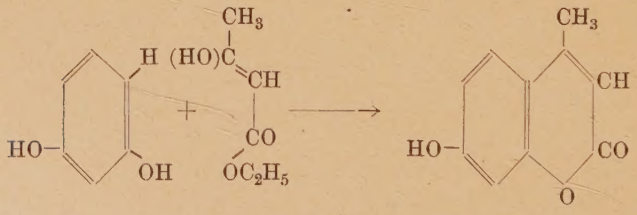
Wittenberg[1]) hat bereits im Jahre 1882 Orcin und Acetessigester vermittelst konzentrierter Schwefelsäure kondensiert. Er führte die Reaktion in der Wärme aus und erhielt ein offenbar unreines Produkt, weshalb es ihm auch nicht gelang, nach den erhaltenen Analysenresultaten eine Formel für die neue Verbindung aufzustellen.

Zwei Jahre später unternahmen v. Pechmann und J. B. Cohen[2]) eine genauere Untersuchung der Kondensationsprodukte der Phenole und ihrer Homologen mit Acetessigester. Unter anderem wurde auch Orcin[3]) mit Acetessigester kondensiert; sie benutzten hierzu ebenfalls konzentrierte Schwefelsäure, arbeiteten aber in der Kälte und erhielten ein durch Umkrystallisieren leicht zu reinigendes Produkt, dessen Verbrennung auf die empirische Formel $C_{11}H_{10}O_3$ stimmende Zahlen gab. Es hatte sich offenbar ein Oxycumarin gebildet. Je nachdem der Ketonkohlenstoff des Acetessigesters in ortho- oder para-Stellung zur Methylgruppe des Orcins in den Benzolkern eingreift, sind zwei bezüglich der Stellung der Methylgruppe resp. des Hydroxyls isomere Verbindungen möglich:

1) Journ. f. prakt. Chemie [2] 26. 69.
2) Ber. **17**. 2187.
3) Ber. **17**. 2188.



Es ist in letzter Zeit von v. Pechmann[1]) und von H. Wagner[2]) die Regel bestätigt worden, dass bei den verschiedenen Phenolen stets das zur reagierenden Hydroxylgruppe in o-Stellung befindliche Wasserstoffatom, resp. bei Resorcin das zu der nicht reagierenden Hygroxylgruppe in p-Stellung befindliche, bei der Ringbildung in Reaktion tritt. So reagieren z. B. Resorcin und Acetessigester unter Bildung von 4-Methyl-7-oxy-1,2-benzpyron (β-Methylumbelliferon)[3])



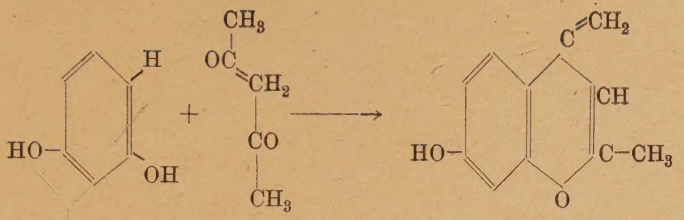
und Resorcin und Acetylaceton unter Bildung von Anhydro-2,4-dimethyl-7-oxy-1,4-benzopyranol[4])

1) Ber. **32**. 3683.

2) Hermann Wagner: Inaugural-Dissertation: Synthese von Deriv. des Benzo-4-Pyranols und des Benzo-4-Pyrans, pag. 17.

3) v. Pechmann u. C. Duisberg: Ber. **16**. 2119.

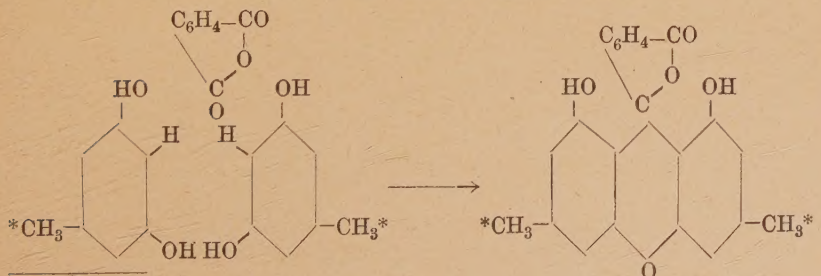
4) Carl Bülow u. H. Wagner: Ber. **34**. 1191.



v. Pechmann und J. B. Cohen (s. S. 5) nahmen auch damals an, dass die Kondensation des Orcins und Acetessigesters analog der Kondensation von Resorcin und Acetessigester vor sich ginge, indem die Ketogruppe des Acetessigesters in p-Stellung zur nicht reagierenden Hydroxylgruppe in den Benzolring eingreife. Es ist aber neuerdings fraglich geworden, ob der Eintritt der Methylgruppe im Orcin nicht die Kondensation in der Beziehung beeinflussen könnte, dass das zu der Alkylgruppe in p-Stellung befindliche Wasserstoffatom, also das zu dem nicht reagierenden Hydroxyl in o-Stellung befindliche, bei der Ringbildung in Reaktion tritt, d. h. dass die Reaktion nach Schema II pag. 6 vor sich gehe.

Bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid und Orcin erhielten R. E. Meyer und Heinr. Meyer[1]) ein Gemisch der drei möglichen Orcinphtaleïne, indem sich die reagierenden Wasserstoffatome einmal in p-p-Stellung, einmal in p-o-Stellung und einmal in o-o-Stellung zu den Methylgruppen befanden:

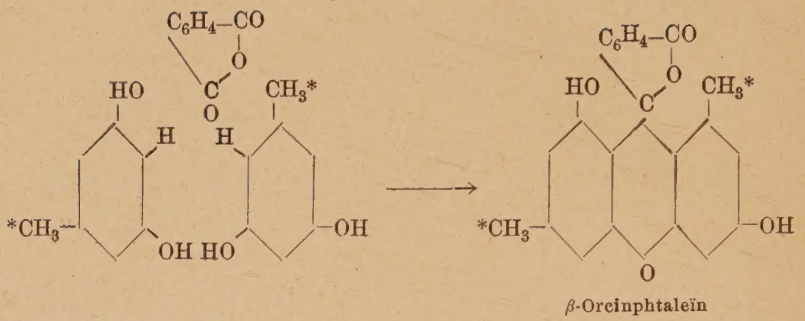
I. p-p-Stellung.



α-Orcinphtaleïn

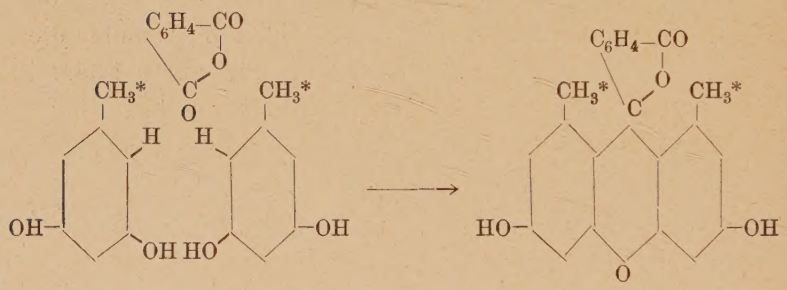
1) Ber. **29**. 2627—2640.

II. p-o-Stellung.



β-Orcinphtaleïn

III. o-o-Stellung.

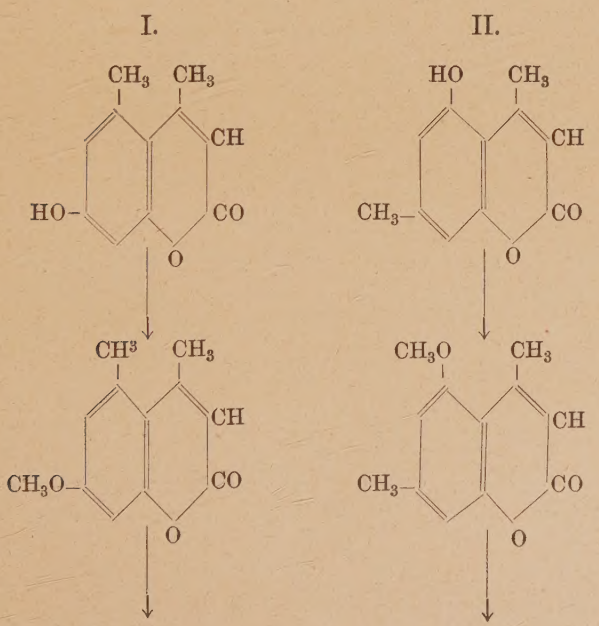


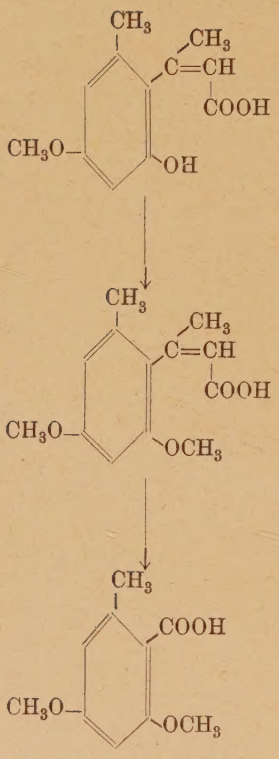
γ-Orcinphtaleïn

Bei der Kondensation von Orcin und Acetessigester erhält man nur ein Produkt, und der Zweck dieser Arbeit war die Konstitution dieser Verbindung in Bezug auf die Stellung der Methylgruppe zu bestimmen.

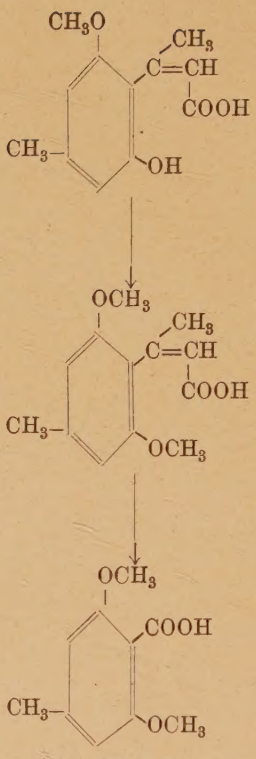
Theoretischer Teil.

Den Konstitutionsbeweis des Kondensationsproduktes aus Orcin und Acetessigester wollte ich dadurch erbringen, dass ich durch zweckmässige Spaltung und Oxydation die Dimethylparaorcellin- resp. die Dimethylorcellinsäure nach folgendem Schema als Endprodukt erhalte:





Dimethylparaorcellinsäure.



Dimethylorcellinsäure.

Die beiden letztgenannten Säuren können aus Paraorcellin-[1]) und Orcellinsäure [2]) durch Einwirkung von Diazomethan dargestellt werden. Herr Dr. v. Krafft hatte die Dimethylorcellinsäure bereits dargestellt und näher untersucht, und möchte ich Herrn v. Krafft an dieser Stelle für die mir zur Verfügung gestellten Resultate seiner Untersuchung meinen Dank aussprechen.

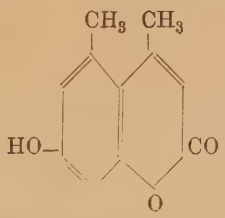
Die Beweisführung für die o- oder p-Stellung der Methylgruppe scheiterte jedoch daran, dass die Oxy-

1) Beilst. II. 1750. Ber. **18**. 1986.
2) Beilst. II. 1751. Ann. **139**. 35.

dation weder zu der Paradimethyl- noch zu der Dimethylorcellinsäure führte. Die bei der Oxydation entstehende Säure wird scheinbar sofort weiter oxydiert zu Kohlendioxyd und Wasser. Diese äusserst leichte Oxydierbarkeit deutet vielleicht eher auf die Dimethylparaorcellinsäure hin, da die nichtmethylierte p-Säure sehr leicht, bereits durch Kochen derselben mit Wasser, in Kohlensäure und Wasser spaltbar ist. Im folgenden habe ich bei der Aufzeichnung der Formeln und der Benennung die p-Verbindung angenommen.

Kondensationsprodukt.

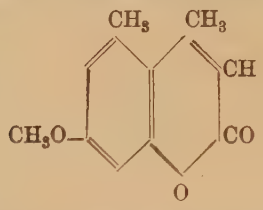
4,5-Dimethyl-7-oxy-1,2-benzpyron.



Das Kondensationsprodukt aus Orcin und Acetessigester ist, wie auf S. 5 schon bemerkt, von v. Pechmann und J. B. Cohen, bei Anwendung konzentrierter Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel, rein erhalten und als Cumarinderivat erkannt worden. Bei Anwendung trockenen Chlorwasserstoffs als Kondensationsmittel und Eisessig als Lösungsmittel geht die Reaktion noch bedeutend glatter vor sich.

Das erhaltene Cumarin ist gegen Säuren ziemlich beständig; bei siebenstündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlussrohr auf 120—130° blieb dasselbe unverändert. Es wurde dann 12 Stunden lang auf 160° erhitzt, jedoch ebenfalls ohne irgend eine Veränderung zu erleiden. Gegen Ätzalkalien zeigt die Verbindung gleichfalls eine ziemliche Beständigkeit.

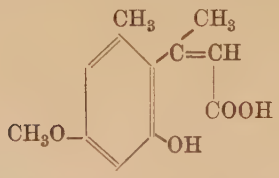
4,5-Dimethyl-7-methoxy-1,2-benzpyron.



Diese Verbindung wurde in bester, fast quantitativer Ausbeute dargestellt, durch Erhitzen des Kondensationsproduktes im Einschlussrohr auf 100° mit Jodmethyl und Natriummethylat.

Spaltungsprodukt.

2-Oxy-4-methoxy-6-methyl-β-methyl-β-phenylacrylsäure.

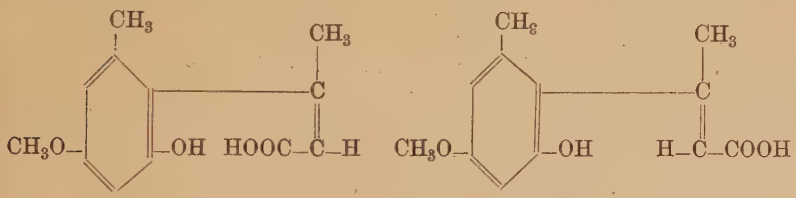


Das 4,5-Dimethyl-7-methoxy-1,2-benzpyron zeigt dasselbe Verhalten gegen Alkalien, wie das von v. Pechmann und C. Duisberg dargestellte 4-Methyl-7-methoxy-1,2-benzpyron[1]) (β-Methylumbelliferonmethyläther).

Während es in kalter konzentrierter Lauge unlöslich ist, tritt beim Kochen damit sehr rasch Lösung ein. Fällt man diese Lösung sofort wieder mit Säure, so scheidet sich das Pyron quantitativ unverändert wieder ab. Es bildet sich auch hier offenbar eine der Cumarinsäure analoge Oxysäure, welche sich jedoch aus ihren Salzlösungen nicht freimachen lässt, sondern dabei das Lakton der Säure liefert. Erhitzt man aber

1) Ber. **16**. 2121.

die alkalische Lösung mehrere Stunden lang zum Sieden, so erhält man beim Ausfällen mit Säure die Hälfte des unveränderten Produktes zurück, während die andere Hälfte in die beständigere, der Cumarsäure entsprechende Form übergegangen ist. Man kann sich diese beiden Säuren am besten durch folgendes Schema veranschaulichen:



(Cumarinsäure) (Cumarsäure)

Dass die der Cumarinsäure analoge Verbindung sehr unbeständig sein muss, geht auch schon daraus hervor, dass selbst die der Cumarsäure ähnliche, wie aus folgendem zu ersehen sein wird, sehr leicht in ihr Lakton wieder übergeht. Es tritt bei der Spaltung scheinbar ein Gleichgewichtszustand ein, sobald ungefähr die Hälfte der unbeständigen Säure in die beständigere Form übergeführt worden ist, denn ein längeres Kochen erhöht die Ausbeute nicht.

Beim Kochen der Säure mit Ammoniak verhält sie sich ähnlich wie die von v. Pechmann und C. Duisberg erhaltene β-Methylumbell-p-methyläthersäure, indem sie zum Lakton wieder zusammengeht.

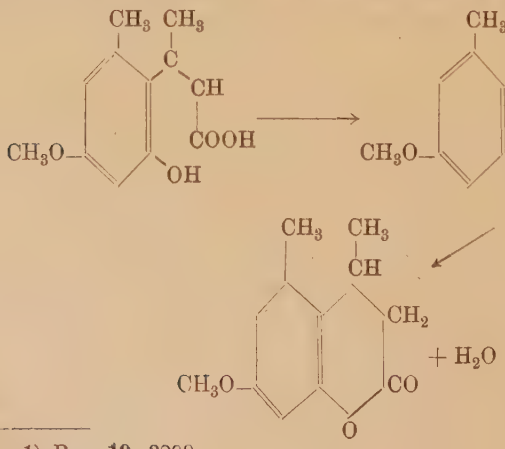
Um die in der Säure enthaltene Äthylengruppe näher zu charakterisieren, wollte ich durch Reduktion, analog der Zimmtsäure, eine Hydrosäure darstellen. Mit Zinkstaub und Eisessig [1]) behandelt, bildete sich, statt der Hydrosäure, unter Austritt von Wasser und

1) Ann. **236**. 190: Carl Bülow: Über Phtalylacetessigester.

Ringschluss, das Lakton quantitativ zurück. Das gebildete Zinkacetat muss hierbei die Kondensation bewirken, da sich die Säure sehr schön aus Eisessig, ohne in ihr Lakton überzugehen, umkrystallisieren lässt.

Ich versuchte nun die Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung auszuführen, jedoch ebenfalls ohne Erfolg, denn ich erhielt die Säure unverändert wieder zurück. Die Anwesenheit des Alkalis hatte scheinbar bei diesem Versuch die Bildung des Laktons verhindert, während das Reduktionsmittel nicht stark genug war, um eine Anlagerung der beiden Wasserstoffatome zu bewirken.

Knorr und Klotz[1]) haben bei der Reduktion des Oxylepidins Natriumamalgam und auch metallisches Natrium in siedendem Alkohol benutzt. Als ich die Säure in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelte, erhielt ich nicht die reduzierte Säure, sondern in geringer Menge das reduzierte Lakton, das 4,5-Dimethyl-7-methoxy-3,4-dihydro-1,2-benzpyron. Die Säure war also reduziert worden, aber gleichzeitig der Ring durch die kondensierende Wirkung des entstehenden Natriumäthylats unter Wasseraustritt geschlossen:



1) Ber. **19**. 3299.

Bei einem Versuch mit metallischem Natrium in siedend alkoholischer Lösung zu reduzieren, bildete sich sogar ungefähr 20 % der Säure direkt zu dem Lakton zurück, ohne irgendwie reduziert zu werden. Eine geringe Menge erhielt ich als reduziertes Lakton; ausserdem schied sich eine ziemliche Menge eines Öles ab, aus welchem es mir leider nicht gelang, irgend etwas zu isolieren.

Ich versuchte jetzt die Reduktion durch Anlagerung von zwei Bromatomen und nachherige Ersetzung des Bromes durch Wasserstoff zu bewirken. Es tritt aber gleichzeitig Substitution im Kern ein, und es ist mir nicht gelungen, das Produkt rein zu erhalten. Das erhaltene Produkt ist jedoch vollständig unlöslich in Alkali; Ringschluss hat also auch hierbei wahrscheinlich stattgefunden.

Gegen verdünnte Alkalien ist die Säure im allgemeinen beständig, abgesehen davon, dass selbst hierbei langsam das Pyron wieder entsteht. Ich behandelte nämlich die Säure in der Siedehitze mit 12 %iger Natronlauge. Nach sechsstündigem Kochen unterbrach ich das Experiment und fand, dass die Säure, abgesehen von geringen Mengen des Laktons, welche sich gebildet hatten, unverändert geblieben war. Ich setzte deshalb den Versuch noch 12 Stunden weiter fort. Es hatte sich ein grösseres Quantum des Laktons gebildet, sonst war aber keine Reaktion vor sich gegangen. Die Lösung blieb dann 24 Stunden kalt stehen, wobei ungefähr 5—10 % der angewandten Säure zu dem Pyron wieder zurückgebildet wurde. Selbst bei längerem Aufbewahren der reinen, trockenen Säure findet allmählich unter Wasserabgabe Ringschluss statt.

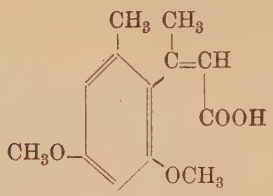
Die Acetylverbindung der Säure lässt sich sehr

leicht mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat darstellen. Laktonbildung findet bei der Reaktion nicht statt, was darauf schliessen lässt, dass die Einführung der Acetylgruppe so rasch vor sich geht, dass das Anhydrid keine kondensierende Wirkung ausüben kann.

Der Methylester der Säure wurde auch dargestellt durch Sättigung der methylalkoholischen Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff. Die Ausbeute war jedoch sehr schlecht, weil der grösste Teil der Säure zum Lakton zurückkondensiert wurde.

Methylierung des Spaltungsproduktes.

2,4-Dimethoxy-6-methyl-β-methyl-β-phenylacrylsäure.



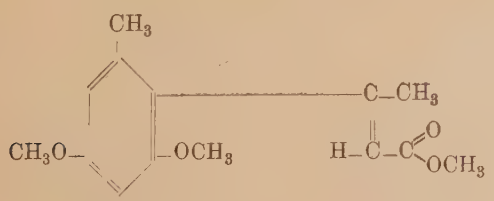
Die Methylation oben beschriebener Säure gelang nicht ohne Schwierigkeit und in schlechter Ausbeute. Es wurden sowohl mit Jodmethyl, wie mit Dimethylsulfat Versuche gemacht.

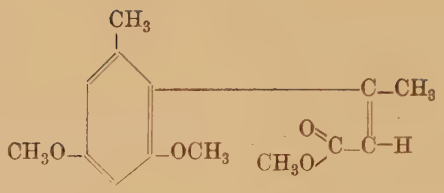
Die besten Ausbeuten wurden mit Dimethylsulfat erhalten.

Bei Anwendung von Jodmethyl und der berechneten Menge Natriummethylat wurde das Reaktionsgemisch auch bei längerem Kochen nicht neutral. Die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung ist darin zu suchen, dass ein Teil der Säure durch die Einwirkung des Natriummethylats zum Pyron zurück-

kondensiert wird. Bei Anwendung der berechneten Menge Natriummethylat erhielt ich auch kein Ester; als ich jedoch bei einem zweiten Versuch etwas weniger als die berechnete Menge Natriummethylat anwandte, entstand nur Dimethoxysäuremethylester und gar keine freie Säure. Zum Vergleich stellte ich dann den Methylester dar aus der freien Säure und Methylalkohol durch Einwirkung trockener Chlorwasserstoffsäure. Nach dem Reinigen und Umkrystallisieren erhielt ich einen Ester, der bedeutend niedriger schmolz, als der zuerst beschriebene; während nämlich der durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf die nicht methylierte Säure entstehende Ester bei 73° schmilzt, schmilzt der aus der methylierten Säure durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäuregas dargestellte bei 55°. Alle beide geben die gleichen Analysenresultate, und beide sind unlöslich in Alkalien, ein Beweis, dass die Hydroxylgruppen besetzt sind. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali — gegen wässeriges Alkali sind beide Verbindungen äusserst beständig — erhielt ich aus dem hochschmelzenden Ester die bei 153—154° schmelzende Säure, während ich aus dem niederschmelzenden eine Substanz erhielt, welche bei 145° zu schmelzen anfing, aber erst bei 165° vollständig geschmolzen war, wohl ein Gemisch der gewöhnlichen Säure und der stereoisomeren Verbindung. Man kann sich die beiden Ester nach folgendem Schema veranschaulichen:

I.



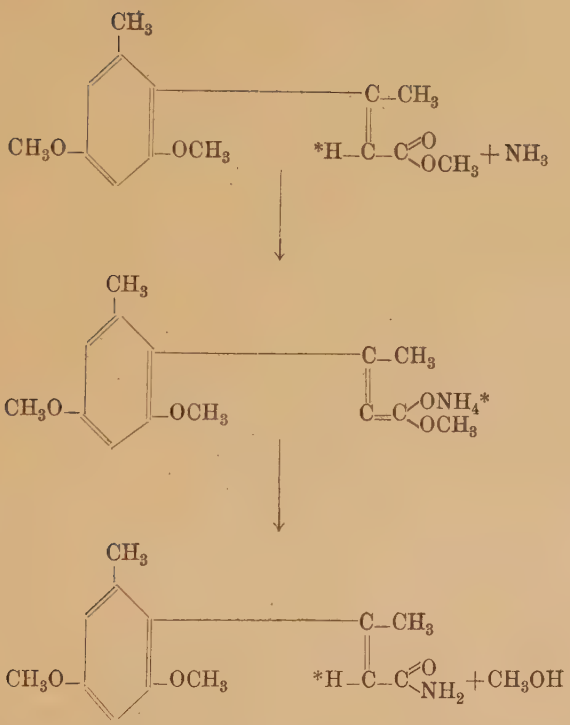
II. 

Die Existenz der cis-Form dieser Säure wäre, im Gegensatz zu der oben beschriebenen 2-Oxy-4-methoxy-6-methyl-β-methyl-β-phenylacrylsäure, wohl möglich, da eine Laktonbildung durch Austritt von Wasser ausgeschlossen ist, da ja die Hydroxylgruppe des Benzolkernes besetzt ist.

Es wurde mit dem hochschmelzenden Ester ein Versuch gemacht, denselben durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr in das Säureamid überzuführen. Der Versuch misslang jedoch, und der Ester wurde vollständig unverändert zurückgewonnen. E. Fischer und A. Dilthey[1]) haben in letzter Zeit versucht, Dialkylmalonester in Amide überzuführen, was ihnen entweder garnicht oder in sehr schlechter Ausbeute gelang. Sie suchten die Hinderung der Reaktion durch die vollständige Substitution der beiden Methylenwasserstoffatome zu erklären. Im obigen Fall mögen die vielen Alkylgruppen das Eintreten der Reaktion verhindern, trotzdem das eine Wasserstoffatom der Äthylengruppe noch vorhanden ist, also Amidbildung durch Addition und Umlagerung[2]) nach ihrem Sinne, wie aus folgendem Schema ersichtlich, wohl stattfinden könnte:

---

1) Ber. **35**. 844.
2) Ber. **35**. 845—846.



Trotzdem findet der Austausch nicht statt.

Aus Mangel an Material konnte ich diesen Versuch mit dem niederschmelzenden Ester nicht anstellen.

Bei einem Versuch, die Monomethoxysäure durch Erhitzen mit Jodmethyl im Einschmelzrohr zu methylieren, erhielt ich eine harzige Masse, aus der ich nichts isolieren konnte.

Bei Anwendung von Dimethylsulfat zur Methylation erhielt ich das erste Mal ca. 50 % Ausbeute. Als ich jedoch die Methylierung in genau derselben Weise wiederholte, erhielt ich nur eine harzige Schmiere, aus welcher ich nur geringe Mengen des unveränderten Produktes herausbekommen konnte. Erst nach drei

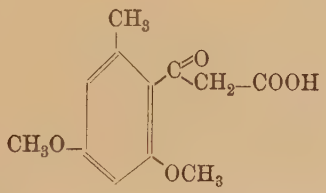
oder vier weiteren Versuchen gelang mir die Methylation wieder, obgleich ich jeden Versuch in derselben Weise ausführte, wie den ersten. Das Gelingen der Reaktion scheint also von Umständen abzuhängen, welche man bei dem Arbeiten mit grösseren Quantitäten nicht genau kontrollieren kann. Die reine Säure scheint im allgemeinen ziemlich stabil zu sein. Ein Reduktionsversuch, der mit Eisessig und Zinkstaub ausgeführt wurde, liess die Säure vollständig unverändert. Weitere Reduktionsversuche konnten leider aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Oxydation.

Bei der Oxydation wurde zuerst ein Versuch in der Siedehitze mit Permanganat gemacht, welcher jedoch vollständig misslang. Das gesuchte Oxydationsprodukt wurde gleich weiter oxydiert und zwar vollständig verbrannt. Trotzdem ich die vierfache Menge vom Berechneten an Permanganat zugegeben hatte, wurde ein weiterer Zusatz sofort entfärbt. Ich unterbrach deshalb die Reaktion; fast $^1/_3$ der angewandten Säure wurde unverändert zurückgewonnen, während ich ein Oxydationsprodukt nicht finden konnte.

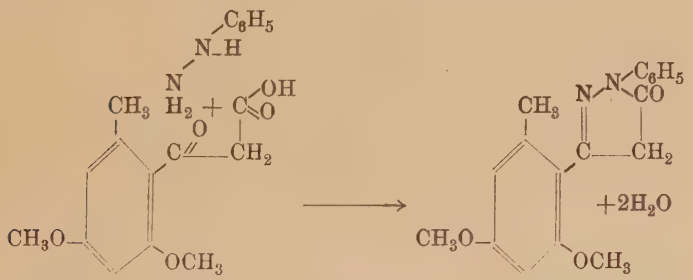
Es wurde deshalb ein Versuch bei Zimmertemperatur gemacht unter Anwendung von nur der berechneten Menge in 5 % Lösung. Die ersten Anteile der Permanganatlösung wurden sofort entfärbt unter Abscheidung von Braunstein. Nachdem ich jedoch ungefähr $^1/_4$ der Lösung zugegeben hatte, ging die Reaktion nur bis zur Mangansäure; die Lösung blieb selbst bei längerem Stehen grün. Nach Zugabe der berechneten Menge wurde 1 Stunde stehen gelassen und das Reaktionsgemisch dann untersucht. Ich erhielt ungefähr $^1/_5$ der angewandten Säure zurück

und ca. 4% (0,2 gr) eines neuen Körpers (F. P. 268°), der jedoch weder die Dimethylorcellin- (F. P. 139°) noch die Dimethyl-p-orcellinsäure (F. P. 183°) war, sondern scheinbar eine Ketosäure von folgender Zusammensetzung:



2,4-Dimethoxy-6-methylbenzoylessigsäure.

Ist das erhaltene Oxydationsprodukt thatsächlich obige Ketosäure, so dürfte man annehmen, dass dieselbe mit Phenylhydrazin ein Pyrazolon geben würde:

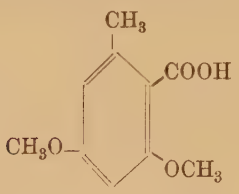


Die Kondensation tritt aber nicht ein. Man darf jedoch hieraus nicht den Schluss ziehen, dass obige Säure nicht die Ketosäure ist. Viktor Meyer[1]) und seine Schüler haben gefunden, dass diorthosubstituierte Ketosäuren entweder gar nicht oder äusserst schwer mit Phenylhydrazin reagieren. Hierdurch kann auch die Beständigkeit obiger Säure gegen die Einwirkung des Phenylhydrazins erklärt werden.

1) Ber. **29**. 830.

Weitere Oxydationsversuche bei Temperaturen unter 0° und in acetoniger Lösung führten ebenfalls zu keinem Resultat.

Dimethyl-p-Orcellinsäure.

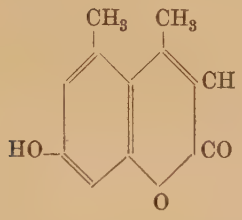


Zum Vergleich mit dem erhaltenen Oxydationsprodukt wurde die p-Orcellinsäure methyliert. Die Methylation wollte mit Dimethylsulfat absolut nicht gelingen; ich gewann jedesmal die Säure vollständig unverändert zurück. Mit Diazomethan ging die Methylierung jedoch ausserordentlich leicht und fast quantitativ. Ich erhielt hierbei den Dimethyl-p-orcellinsäuremethylester. Die freie Säure wurde hieraus durch Verseifung mit wässerigem Kali gewonnen, jedoch nicht in guter Ausbeute. Der Verlust trat ein bei dem Trennen der Säure von unverändertem Ester durch Auslaugen mit Sodalösung. Das Reaktionsgemisch betrug nämlich fast 2 gr; nach dem Trennen erhielt ich an Ester unverseift 0,2 gr zurück, während beim Versetzen der Sodalösung mit Salzsäure nur 0,5 gr freie Dimethyl-p-orcellinsäure ausfielen, gegen 1,6 gr berechnet. In Lösung war nichts geblieben.

Experimenteller Teil.

Kondensation.

4,5-Dimethyl-7-oxy-1,2-benzpyron.



v. Pechmann und J. B. Cohen[1]) stellten diese Verbindung dar durch Kondensation von Orcin und Acetessigester vermittelst konzentrierter Schwefelsäure, wobei sie unter Abkühlung arbeiteten. Durch Benutzung trockener Salzsäure als Kondensationsmittel erhielt ich bedeutend bessere Ausbeuten, als bei Anwendung konzentrierter Schwefelsäure. Man verfährt dabei so, dass man das Orcin in etwas mehr als der berechneten Menge Acetessigester löst, dieses Gemisch in etwa die 4fache Menge des angewandten Orcins an Eisessig einträgt und unter Kühlung in Eiswasser ca. 2 Stunden lang einen Strom getrockneten Chlorwasserstoffs durchleitet. Zuletzt wird das Reaktionsgemisch durch Ausscheidung des Kondensationsproduktes so dick, dass kein Chlorwasserstoff mehr durchgeht. Man

1) Ber. **17**. 2188.

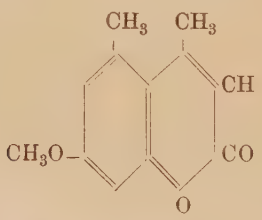
lässt dann ca. 24 Stunden stehen, filtriert ab, wäscht zuerst mit verdünntem Eisessig und schliesslich mit reinem Wasser aus und trocknet auf dem Wasserbad. Das erhaltene Produkt ist so rein, dass es zur weiteren Verarbeitung direkt verwendet werden kann. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es unter Zersetzung bei 251—252°. Feine Nadeln. In Alkali mit hellgelber Farbe ohne Fluorescenz löslich.

Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure im Einschmelzrohr.

3 gr Kondensationsprodukt wurden mit der 10fachen Menge konzentrierter Salzsäure im Rohr eingeschlossen und 12 Stunden lang auf 160° erhitzt. Es ging nichts in Lösung. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Unverändert geblieben. F.P. 251—252°.

Methylierung des Kondensationsproduktes.

4,5-Dimethyl-7-methoxy-1,2-benzpyron.



Das Kondensationsprodukt wurde mit der berechneten Menge methylalkoholischem Natriummethylat (10%ige Lösung), einem Überschuss an Methyljodid und etwas Methylalkohol im Einschmelzrohr eingeschlossen und 6 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten des Gemisches krystallisiert eine ziemliche Menge des Methyläthers in schönen,

starken Nadeln aus. Diese wurden abfiltriert, die Mutterlauge eingeengt, mit Wasser gefällt und abfiltriert. Der Niederschlag wurde dann zur Trennung von unverändert gebliebenem Kondensationsprodukt mit verdünntem Alkali ausgezogen und der Rückstand zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schöne starke, farblose Nadeln. F. P. 147—148°. In konz. Schwefelsäure hellgelb löslich.

Verbrennung:

I. 0,1559 gr Substanz gaben 0,4042 gr CO_2 und 0,0848 gr H_2O.

II. 0,1282 gr Substanz gaben 0,3299 gr CO_2 und 0,0697 gr H_2O.

Für $C_{12}H_{12}O_3$ = 204:

Berechnet: C = 70,59%; H = 5,88%.

Gefunden: I. C = 70,69%; H = 6,03%.

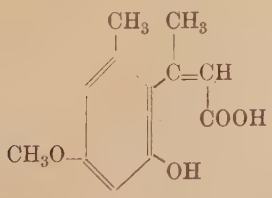
II. C = 70,20%; H = 6,01%.

Verhalten gegen konzentrierte Lauge bei kurzem Erhitzen.

1 gr 4,5-Dimethyl-7-methoxy-1,2-benzpyron wurde mit der 5fachen Menge 50% Kalilauge bis zum Lösen erhitzt (ca. 10 Minuten). Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure gefällt. Das Pyron war unverändert geblieben. Aus Alkohol farblose Nadeln bei 147 bis 148° schmelzend.

Spaltung.

2-Oxy-4-methoxy-6-methyl-β-methyl-β-phenylacrylsäure.



30 gr 4,5 - Dimethyl - 7 - methoxy - 1,2 - benzpyron wurden mit der fünffachen Menge 50% Kalilauge 6 Stunden lang am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Es fällt eine dehnbare Masse aus, welche beim Stehen allmählich fest wird. Um vom unveränderten Produkt zu trennen, wurde nach dem Absaugen mit Sodalösung ausgezogen, die Lösung mit Salzsäure gefällt und die so erhaltene Säure aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 15 gr. Unverändert zurückgewonnen 12 gr. Schwach gelbliches krystallinisches Pulver. F. P. 119,5° unter Aufbrausen. Die alkalische Lösung entfärbt sofort Permanganatlösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, welche beim Erwärmen plötzlich in hellgelb umschlägt.

Verbrennung:

I. 0,1658 gr Substanz gaben 0,3954 gr CO_2 und 0,0970 gr H_2O.

II. 0,1722 gr Substanz gaben 0,4094 gr CO_2 und 0,0968 gr H_2O.

Für $C_{12}H_{14}O_4 = 222$:

Berechnet: C = 64,86%; H = 6,31%.

Gefunden: I. C = 65,04%; H = 6,5 %.

II. C = 64,84%; H = 6,25%.

Reduktionsversuche.

Mit Eisessig und Zinkstaub.

5 gr Säure wurden in der 15fachen Menge Eisessig gelöst, Zinkstaub im Überschuss zugegeben und das Ganze ½ Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten der filtrierten Lösung

krystallisierten farblose Nadeln aus vom Schmelzpunkt 147—148°.

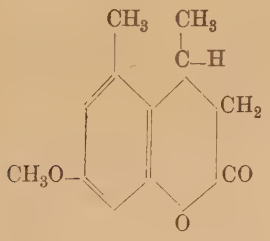
Es hatte sich das Lakton der Säure gebildet.

Mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung.

1 gr Säure in verdünnter Natronlauge gelöst und unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad mit 20 gr $2^1/_2\,\%$ Natriumamalgam allmählich versetzt. Nach dem Abfiltrieren fiel beim Ansäuern unveränderte Säure wieder aus. Aus Methylalkohol F. P. 119,5° unter Aufbrausen.

Mit Natriumamalgam in Alkohol.

4,5-Dimethyl-7-methoxy-3,4-dihydro-1,2-benzpyron.



5 gr Säure in der 10fachen Menge Alkohol gelöst, auf dem Wasserbad am Rückfluss zum Sieden erhitzt und soviel $2^1/_2\,\%$ Natriumamalgam zugegeben, als sich löste (ca. 75 gr). Der Alkohol wurde dann abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Es gingen ölige Tropfen über, welche beim Stehen fest wurden; abfiltriert und aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 54—55°. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht löslich. In kaltem Wasser schwer löslich. In Alkalien unlöslich. Die Ver-

brennungen stimmen auf das 4,5-Dimethyl-7-methoxy-3,4-dihydro-1,2-benzpyron. Ausbeute: 0,7 gr.

Verbrennungen:

I. 0,1556 gr Substanz gaben 0,3986 gr CO_2 und 0,0929 gr H_2O.

II. 0,1584 gr Substanz gaben 0,4043 gr CO_2 und 0,0952 gr H_2O.

Für $C_{12}H_{14}O_3 = 206$:

Berechnet: C=69,9 %; H=6,8 %.

Gefunden: I. C=69,87 %; H=6,63 %.

II. C=69,61 %; H=6,68 %.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation ergab beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol fast 2 gr 4,5-Dimethyl-7-methoxy-1,2-benzpyron. Nadeln vom F.P. 147—148°.

Mit metallischem Natrium in Alkohol.

5 gr Säure in 50 gr Alkohol gelöst, auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und allmählich metallisches Natrium eingetragen. Nachdem 3 gr zugegeben, wurde das Reaktionsgemisch fest. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Allmählich schied sich ein hellgelbes Öl ab, welches in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers blieb ein hellgelbes Öl zurück, welches auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wurde. Mit Wasserdampf destilliert, ging ein schwach gefärbtes Öl über. Der Rückstand wurde beim Erkalten fest und erwies sich, nach dem Umkrystallisieren, als 4,5-Dimethyl-7-methoxy-1,2-benzpyron. Farblose Nadeln. F.P. 147—148°.

Das Destillat wurde schliesslich ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther verdampft.

Das zurückbleibende Öl wurde fraktioniert. 0,8 gr gingen zwischen 265 und 275° über als farbloses Öl. Der Rückstand destillierte über 310°, wurde beim Erkalten fest und erwies sich als das reduzierte Lakton. F.P. 54—55°. Ausbeute: 0,4 gr.

Woraus das bei 265—275° übergehende Öl besteht, konnte ich nicht bestimmen. Die Verbrennung gab die folgenden Zahlen:

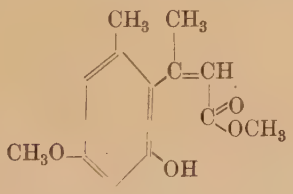
I. 0,1159 gr Substanz gaben 0,3082 gr CO_2 und 0,0836 gr H_2O.

II. 0,1079 gr Substanz gaben 0,2863 gr CO_2 und 0,0763 gr H_2O.

Gefunden: I. C=72,52%; H=8,01%.
II. C=72,36%; H=7,86%.

Methylester der Säure.

2-Oxy-4-methoxy-6-methyl-β-methyl-β-phenylacrylsäuremethylester.



3 gr Säure werden in Methylalkohol gelöst und trockener Chlorwasserstoff höchstens [1]) bis zur Sättigung eingeleitet; darauf wird eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches krystallisierte ca. 2 gr Lakton aus. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung mit Wasser gefällt

1) Leitet man zu lange ein, so findet anstatt Veresterung Ringschluss statt, und man bekommt glatt und quantitativ das Lakton der Säure.

und der Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Ester besteht, jedoch noch geringe Mengen des Laktons enthält, durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol getrennt. Der Ester ist sehr leicht löslich in Alkohol. Kleine Platten aus verdünntem Alkohol. F. P. 60°.

Verbrennung:

I. 0,1272 gr Substanz gaben 0,3092 gr CO_2 und 0,0842 gr H_2O.

II. 0,1892 gr Substanz gaben 0,4598 gr CO_2 und 0,1206 gr H_2O.

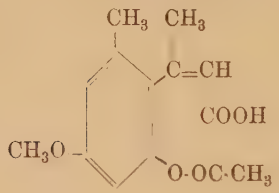
Für $C_{13}H_{16}O_4$=236:

Berechnet: C=66,1 %; H=6,8 %.

Gefunden: I. C=66,3 %; H=7,35 %.

II. C=66,28 %; H=7,08 %.

Acetylverbindung.



4 gr Säure wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und 0,5—1 gr geschmolzenem Natriumacetat $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Das Reaktionsgemisch erstarrte beim Erkalten. Mit Wasser durchgeschüttelt, bildete sich ein Öl, welches beim Stehen halbfest wurde. Mit Sodalösung ausgezogen. Der unlösliche Rückstand war harzig und liess sich nicht umkrystallisieren. Die Natriumcarbonatlösung wurde mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weisses Krystallpulver. F. P. 144°.

Verbrennung:

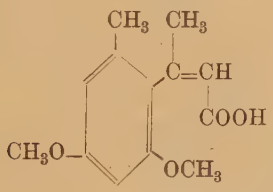
0,1172 gr Substanz gaben 0,2719 gr CO_2 und 0,0680 gr H_2O.

Für $C_{14}H_{16}O_5 = 264$:

Berechnet: C = 63,6 %; H = 6,1 %.

Gefunden: C = 63,3 %; H = 6,4 %.

2,4-Dimethoxy-6-methyl-β-methyl-β-phenyl-acrylsäure.



I. Methylierung mit Jodmethyl.

10 gr der Monomethoxysäure wurden in Methylalkohol gelöst und 20,8 gr einer 10 %igen Lösung von Natrium in Methylalkohol und 8 gr Jodmethyl hinzugefügt. Das Ganze wurde dann in einem Rundkolben unter 20 cm Quecksilberdruck auf dem Wasserbade 20 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nicht neutral, was daher rührte, dass sich ein Teil der Monomethoxysäure unter Ringschluss zu dem Lakton zurückbildete. Das Gemisch wurde eingeengt, mit Wasser verdünnt und zur vollständigen Fällung mit etwas Salzsäure versetzt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Sodalösung ausgezogen. Der unlösliche Rückstand, etwa 1 gr, erwies sich als Lakton. F. P. 147—148°. Farblose Nadeln. In konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löslich.

Verbrennung:

0,1712 gr Substanz gaben 0,4413 gr CO_2 und 0,0933 gr H_2O.

Für $C_{12}H_{12}O_3$=204:
Berechnet: C=70,59%; H=5,88%.
Gefunden: C=70,30%; H=6,09%.

Die Sodalösung wurde mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag dreimal aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Krystallinisches Pulver. F. P. 153—154°. Ausbeute 4 gr.

Verbrennung:
I. 0,1519 gr Substanz gaben 0,3669 gr CO_2 und 0,0933 gr H_2O.
II. 0,1334 gr Substanz gaben 0,3243 gr CO_2 und 0,0832 gr H_2O.

Für $C_{13}H_{16}O_4$=236:
Berechnet: C=66,10%; H=6,78%.
Gefunden: I. C=65,87%, H=6,82%.
II. C=66,30%; H=6,93%.

Die alkalische Lösung reduziert sofort Permanganatlösung. In konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe löslich; beim Erwärmen tritt plötzlich Umschlag in hellgelb ein.

II. Methylierung mit Dimethylsulfat.

Die Säure wird in überschüssigem Alkali gelöst, im Wasserbad auf 60—70° erwärmt und allmählich unter Umschütteln ungefähr die doppelte Menge des berechneten Dimethylsulfat zugegeben. Nachdem wird 2 Stunden lang geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Der vermittelst Salzsäure gefällte Niederschlag wird dann durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Dimethoxysäure löst sich schwerer in verdünntem Alkohol, als die Monomethoxysäure. F. P. 153—154°. Ausbeute ca. 50% der angewandten Säure.

Ich möchte jedoch hier erwähnen, dass die Methylierung sowohl mit Jodmethyl, wie mit Dimethylsulfat gewöhnlich schlecht geht. Die angegebenen Ausbeuten sind die besten, die ich bei den verschiedenen Versuchen, die Säure zu methylieren, bekommen habe. Aus 6 oder 7 Methylierungen ist mir vielleicht eine gelungen, trotzdem ich jedesmal nach einer der beiden Vorschriften gearbeitet habe. Ich bekam gewöhnlich nur ganz geringe Mengen der Dimethoxysäure oder harzige Schmieren, aus denen es mir nicht gelang, irgend etwas zu isolieren. Die besten Resultate bei Anwendung von Dimethylsulfat erhielt ich bei einer Temperatur von 63—64°.

Die beiden Methylester der 2,4-Dimethoxy-6-methyl-β-methyl-β-phenylacrylsäure.

I. Die Monomethoxysäure wurde in Methylalkohol gelöst und zu dieser Lösung etwas weniger als die berechnete Menge einer 10%igen Lösung von Natrium in Alkohol, nebst einem Überschuss an Jodmethyl hinzugefügt. Nach zweitägigem Kochen am Rückfluss unter 20 cm Quecksilberdruck war das Reaktionsgemisch neutral geworden. Der nach dem Abdestillieren des Methylalkohols bleibende Rückstand war in Soda unlöslich. Von entstandenem Lakton wurde durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Das Lakton krystallisiert zuerst aus. Der entstandene neue Körper erwies sich als Methylester der Dimethoxysäure. Weisse Blättchen aus verdünntem Alkohol. F. P. 73°. In konz. Schwefelsäure dunkelrot löslich; beim Erwärmen plötzlicher Umschlag in hellgelb.

Verbrennung:

0,1281 gr Substanz gaben 0,3146 gr CO_2 und 0,0854 gr H_2O.

Für $C_{14}H_{18}O_4$=250:

Berechnet: C=67,2 %; H=7,2%.

Gefunden: C=66,98 %; H=7,4%.

Beim Verseifen dieses Esters entstand die bei 153—154° schmelzende Säure zurück. Der Ester wird durch wässeriges Alkali, selbst beim Eindampfen, nicht verseift; mit alkoholischem Kali geht die Verseifung jedoch ziemlich leicht vor sich.

II. Die Dimethoxysäure wurde in Methylalkohol gelöst und trockene Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung eingeleitet und 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. F. P. 55°. Gegen konz. Schwefelsäure zeigt dieser Ester dasselbe Verhalten wie der andere.

Verbrennung:

0,1312 gr Substanz gaben 0,3220 gr CO_2 und 0,0858 gr H_2O.

Für $C_{14}H_{18}O_4$=250.

Berechnet: C=67,2 %; H=7,2 %.

Gefunden: C=66,93%; H=7,27%.

Dieser Ester ist gegen wässeriges Alkali ebenso stabil, wie der zuerst beschriebene. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht scheinbar ein Gemisch beider Säuren. (Vergl. Theoret. Teil.)

Versuch den Ester I in Amid überzuführen.

2 gr Ester wurden mit ca. 20 ccm alkohol. Ammoniak im Rohr eingeschmolzen und 5 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Ester blieb jedoch unverändert. Er wurde deshalb wieder mit alkoholischem Ammoniak eingeschlossen und 6 Stunden lang auf 150° erhitzt, jedoch ohne dabei verändert zu werden. F. P. 73°.

Die Probe ergab kein Stickstoff, ebenso die Verbrennung. Ein Gemisch des zurückgewonnenen Produktes mit dem unveränderten Ester schmolz ebenfalls bei 73°.

Oxydationsversuche.

I. In der Siedehitze.

4 gr Säure wurden in Soda gelöst und zu der siedenden Lösung allmählich das vierfache der berechneten Menge einer 5%igen Permanganatlösung zugegeben. Nach dem Erkalten wurde vom Braunstein abfiltriert und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Der erhaltene kleine Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. F. P. 153—154°.

Die Verbrennung und die Titration stimmten auf unveränderte Säure. Zurückgewonnen: ca. 1,5 gr.

Verbrennung:

0,1452 gr Substanz gaben 0,3498 gr CO_2 und 0,0886 gr H_2O.

Für $C_{13}H_{16}O_4 = 236$.

Berechnet: C = 66,1%; H = 6,78%.

Gefunden: C = 65,7%; H = 6,78%.

Titration:

Angewandt: 0,2135 gr Substanz.

Gefunden: 9,11 ccm $^1/_{10}$ N-Na-Lauge = 9,8 % Na.

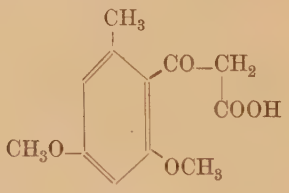
Berechnet: 9,05 ccm $^1/_{10}$ N-Na-Lauge = 9,75% Na.

Der Rest der Säure war scheinbar bei der Oxydation vollständig verbrannt worden.

II. Bei Zimmertemperatur:

5 gr Säure wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und unter Umrühren die zur Darstellung der Dimethylorcellinsäure berechnete Menge Permanganat

als 5 %ige Lösung allmählich zugetropft. Es scheidet sich hierbei Braunstein ab, die Lösung bleibt aber grün. Nachdem die ganze Permanganatlösung zugetropft war, wurde 1 Stunde lang weitergerührt, sodann vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und mit Salzsäure gefällt. Die grüne Lösung entfärbt sich hierbei, unter gleichzeitiger Abscheidung von Braunstein. Der Niederschlag wurde mit Sodalösung behandelt und die Lösung vom Braunstein abfiltriert. Durch Kohlensäure wurde aus dieser Lösung nichts gefällt. Essigsäure erzeugt einen Niederschlag, der aus unveränderter Säure (ca. 1 gr) bestand. Das gelbbraune Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt. Kleiner gelblicher Niederschlag, welcher aus Alkohol und wenig Wasser umkrystallisiert bei 268° unter Aufbrausen und Schwärzung schmolz. In Äther und kaltem Wasser sehr schwer löslich. In konz. Schwefelsäure fast farblos löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Verbrennung stimmt eher auf folgende Ketosäure.



Verbrennung:

0,1126 gr Substanz gaben 0,2509 gr CO_2 und 0,0565 gr H_2O.

Gefunden: C = 60,77 %; H = 5,58 %.

Für Ketosäure: $C_{12}H_{14}O_5 = 238$.

Berechnet: C = 60,5 %; H = 5,9 %.

Für Dimethylorcellinsäure: $C_{10}H_{12}O_4 = 196$.

Berechnet: C = 61,2 %; H = 6,1 %.

Methylester des Oxydationsproduktes.

0,15 gr Säure in absolutem Äther unter Zusatz von etwas Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuss an Diazomethan 2 Tage lang stehen gelassen. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Glänzende farblose Blättchen. F. P. 137 °.

Kondensation mit p-Nitrophenylhydrazin.

Der Ester wurde in Eisessig gelöst, ein Überschuss an p-Nitrophenylhydrazin hinzugegeben und $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Unverändert geblieben. F. P. 137 °. Die Verbrennung ergab keinen Stickstoff.

Weitere Oxydationsversuche in Kältemischungen und in acetoniger Lösung blieben erfolglos.

Methylierung der p-Orcellinsäure.

Die p-Orcellinsäure war nach der Vorschrift von Bistrzycki und Kostanecki[1]) dargestellt worden. Zur Methylierung dieser Säure wurden zuerst mit Dimethylsulfat Versuche gemacht, die jedoch misslangen.

1. In der Kälte:

2 gr Säure in überschüssigem verdünntem Alkali gelöst und allmählich unter Umschütteln 5 gr (3 gr berechnet) Dimethylsulfat hinzugefügt. Nachdem alles zugegeben, wurde 2 Stunden lang geschüttelt und dann über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch war rotbraun mit grüner Fluorescenz. Mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, fast farblose Nadeln. F. P. 172° unter Zersetzung. In

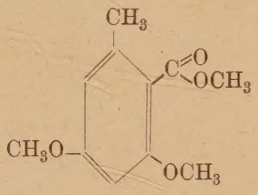
1) Ber. 18. 1986.

Wasser löslich. Diese Lösung gab mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung. Die Säure war unverändert geblieben.

2. In der Wärme:

Derselbe Versuch wurde wiederholt, nur mit dem Unterschied, dass die alkalische Lösung der Säure bei Zugabe des Dimethylsulfats auf 50° erwärmt wurde. Die Säure wurde jedoch unverändert wieder zurückgewonnen.

Dimethyl-p-orcellinsäuremethylester.



Es wurde jetzt mit Diazomethan ein Versuch gemacht. Das Diazomethan wurde nach der von v. Pechmann[1]) angegebenen Methode durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Nitrosomethylurethan dargestellt und als ätherische Lösung verwendet.

3 gr p-Orcellinsäure wurden in absolutem Äther unter Zusatz von wenig Methylalkohol gelöst, eine absolut ätherische Lösung von 3 gr Diazomethan hinzugegeben und das Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen[2]). Die gelbe Lösung war sodann farblos geworden. Äther und Methylalkohol wurden abgedampft. Der Rückstand bildete ein rötlichgelbes Öl, welches beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte. Mit verdünntem Alkali ausgewaschen und aus Alkohol

1) Ber. 28. 855.

2) v. Pechmann: Methylierung mit Diazomethan. Ber. 28. 855.

umkrystallisiert. Glänzende weisse Blättchen. F. P. 86° bis 87°. Ausbeute 3 gr.

Verbrennung:

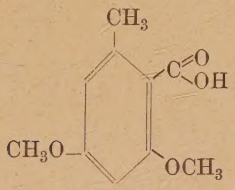
0,1803 gr Substanz gaben 0,4128 gr CO_2 und 0,1105 gr H_2O.

Für $C_{11}H_{14}O_4 = 210$:

Berechnet: C = 62,8 %; H = 6,7 %.

Gefunden: C = 62,45 %; H = 6,81 %.

Dimethyl-p-orcellinsäure.



2 gr Ester wurden mit überschüssiger 50 % Kalilauge ca. $^1/_2$ Stunde gekocht. Das zuerst gebildete Öl wurde allmählich fest. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt, abfiltriert und der Rückstand in Soda aufgenommen. Gegen 0,2 gr waren unverseift geblieben. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei allmählich ein kleiner weisser krystallinischer Niederschlag entstand. Aus Alkohol und viel Wasser umkrystallisiert. Glänzende weisse Blättchen bei 183—184° schmelzend. Beim Schmelzen tritt Aufschäumen ein. Ausbeute: 0,4—0,5 gr.

Verbrennung:

0,1320 gr Substanz gaben 0,2952 gr CO_2 und 0,0738 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{12}O_4 = 196$:

Berechnet: C = 61,2 %; H = 6,1 %.

Gefunden: C = 60,99 %; H = 6,21 %.

Inhalt.

Seite

Einleitung 5

Theoretischer Teil:

Kondensation 11
4,5-Dimethyl-7-methoxy-1,2-benzpyron 12
Spaltungsprodukt 12
Methylierung des Spaltungsproduktes 16
Oxydation 20
Dimethyl-p-orcellinsäure 22

Experimenteller Teil:

Kondensation 23
Verhalten des Kondensationsproduktes gegen konz. Salzsäure 24
Methylierung des Kondensationsproduktes 24
Verhalten des Methylationsproduktes gegen konz. Lauge bei kurzem Erhitzen 25
Spaltung des Methylationsproduktes 25
Reduktionsversuch mit Eisessig und Zinkstaub 26
Reduktionsversuch mit Natriumamalgam in Alkohol . . 27
Reduktionsversuch mit Natrium in Alkohol 28
Methylester der Monomethoxysäure 29
Acetylverbindung der Säure 30
Methylierung des Spaltungsproduktes 31
Die beiden Methylester der Dimethoxysäure 33
Versuch den Ester I in Amid überzuführen 34
Oxydationsversuche 35
Methylester des Oxydationsproduktes 37
Kondensation des Oxydationsproduktes mit p-Nitrophenylhydrazin 37
Methylierung der p-Orcellinsäure 37
Dimethyl-p-orcellinsäuremethylester 38
Dimethyl-p-orcellinsäure 39